

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003223701 WPI Acc No: 81-84259D/46
XRAM Acc No: C81-D84259

Multicomponent glass fibre raw material is made by decomposition of
chlorine-free raw materials and fluorine-contg. cpd.

Index Terms: MULTICOMPONENT GLASS FIBRE RAW MATERIAL MADE DECOMPOSE

CHLORINE FREE RAW MATERIAL FLUORINE CONTAIN COMPOUND

Patent Assignee: (NITE) NIPPON TELEG & TELEPH; (FUJD) FUJIKURA CABLE
WORKS KK

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 56125232	A	811001	8146	(Basic)
JP 84025741	B	840620	8428	

Reference 4

Priority Data (CC No Date): JP 8027000 (800304)

Abstract (Basic): Sooty particles of glass are prepd. by hydrolytic flame decomposition of a mixt. of chlorine-free principal raw materials and fluorine-contg. cpd. This is dissolved in alkali raw materials, then the solute is vitrified. The chlorine-free principal raw materials are SiH₄, GeH₄, B₂H₄, Si(OCH₃)₄, Ge(OCH₃)₄, etc. The fluorine-contg. cpds. are SF₆, CF₄, HF, F₂, etc. Chlorine or hydrochloric acid is not formed in the prepn. of sooty glass particles, and lowering of its vitrifiability due to NaCl does not occur. Diffulty in the dissolution of sooty glass particles in alkali components does not occur. Fluorine is expelled from the components at the time of vitrification. Base material of polycomponent fibreglass of high quality is prepd. efficiently.

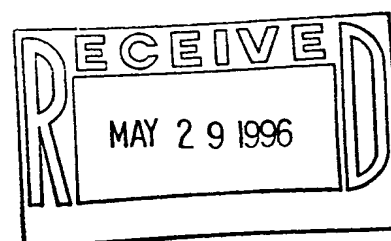
In further detail sooty glass (80 microns dia.) having a compsn. SiO₂ 70%, GeO₂ 20% and B₂O₃ 10% was prepd. at a rate of 35 g/hr from a mixt. of SiH₄ (160 cc/min.), GeH₄ (40 cc/min), B₂H₄ (30 cc/min) and SF₆ (60 cc/min) by hydrolytic flame decomposition in oxyhydrogen flame at 8 litre/min. of O₂ and 2 litre/min. of H₂. 60 g was dissolved in 80g of 10% aq. soln. NaOH, and gelified by the evaporation of water, then vitrified at 1200 deg. C. (2pp)

File Segment: CPI

Derwent Class: L01; P81;

Int Pat Class: C03B-020/00; C03B-037/00; C03C-003/30; G02B-005/14

Manual Codes (CPI/A-N): L01-B01



[Ref. 4]

[15]

1. A process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix, comprising the steps of:

i) subjecting main glass raw materials, which contain no chlorine and comprise a hydrogenated product and an organic compound, and a fluorine-containing compound to flame hydrolysis, soot-like fine glass particles being thereby formed,

ii) dissolving the soot-like fine glass particles in an alkali raw material, and

iii) subjecting the resulting alkali solution to vitrification, a multi-constituent type of glass fiber matrix being thereby obtained.

[16]

This invention relates to a process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix.

[17]

The multi-constituent types of glass fibers have heretofore been produced with methods utilizing crucibles. However, the raw material powder by itself contains impurities, and impurities are also mixed into the raw material powder during a fusing step. Therefore, very large amounts of impurities are contained in the raw-material powder, and various problems have heretofore occurred.

In order to eliminate the aforesaid drawbacks, there has heretofore been proposed a process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix by subjecting liquid main glass raw materials to flame hydrolysis with an oxyhydrogen flame, a sintered material of soot-like fine glass particles being thereby prepared, pulverizing the sintered material, dissolving the pulverized sintered material in an alkali raw material, such as an aqueous NaOH solution, removing water from the resulting alkali solution by evaporation, and carrying out fusing and vitrification. In the proposed process, chlorides, such as SiCl_4 , BCl_3 , and GeCl_4 , are used as the main glass raw materials. However, with the proposed process, Cl_2 and HCl remain in the soot-like fine glass particles and are bonded with NaOH, Na_2CO_3 , or the like, serving as the alkali raw material, and NaCl is thereby formed. As a result, the fusing and vitrification step is affected adversely. Also, in cases where the chlorides are used, the glass containing the Ge constituent, the B constituent, or the like, has a decreased softening temperature. Therefore, the degree of sintering of the soot-like fine glass particles becomes high. Accordingly, the problems occur in that the dissolution of the soot-like fine glass particles in the alkali raw material becomes difficult to carry out, and in that the change in the concentration becomes large.

The object of the present invention is to provide a process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix, which eliminates the drawbacks accompanying

the aforesaid process using an oxyhydrogen flame, and with which a multi-constituent type of glass fiber matrix having good performance can be formed efficiently and reliably. The present invention provides a process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix, comprising the steps of:

i) subjecting main glass raw materials, which contain no chlorine and comprise a hydrogenated product and an organic compound, and a fluorine-containing compound to flame hydrolysis, soot-like fine glass particles being thereby formed,

ii) dissolving the soot-like fine glass particles in an alkali raw material, and

iii) subjecting the resulting alkali solution to vitrification, a multi-constituent type of glass fiber matrix being thereby obtained.

[18]

The present invention will hereinbelow be described in detail with reference to the accompanying drawings. Figure 1 is a flow chart showing an embodiment of the process in accordance with the present invention.

Firstly, the main glass raw materials, which contain no chlorine and comprise a hydrogenated product and an organic compound, and the fluorine-containing compound are subjected to the flame hydrolysis using an oxyhydrogen flame, or the like, and the sintered material of soot-like fine glass particles is thereby formed. Specifically, for

example, an outside deposition technique is utilized, in which the fine glass particles are deposited on an end of a rod-like substrate by using a multiple pipe burner. As the main glass raw materials, which contain no chlorine, a hydrogenated product, such as SiH_4 , GeH_4 , or B_2H_6 , and an organic compound, such as $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ or $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$, are used. As the fluorine-containing compound, SF_6 , CF_4 , HF , F_2 , or the like, is used. In cases where the fluorine-containing compound is used, a portion of the formed glass is etched by the F^- ion. As a result, the degree of sintering of the soot-like fine glass particles becomes low, and a porous sintered material is obtained.

[19]

In the process for producing a multi-constituent type of glass fiber matrix, the main glass raw materials, which contain no chlorine (Cl) and comprise a hydrogenated product and an organic compound, and the fluorine-containing compound are subjected to the flame hydrolysis using a flame, such as an oxyhydrogen flame, and the soot-like fine glass particles are thereby formed. Therefore, the problems can be prevented from occurring in that the degree of sintering of the soot-like fine glass particles becomes high due to the F^- ion occurring from the fluorine-containing compound. Even if the processing, such as pulverization, is not carried out, the soot-like fine glass particles can be dissolved easily and reliably in the glass raw material, such as an aqueous NaOH solution. Also, the drawbacks with

respect to the change in the concentration do not occur. Further, when the soot-like fine glass particles are dissolved in the alkali raw material, since Cl is not contained, a detrimental substance, such as NaCl, is not formed. Therefore, the fusing and the vitrification can be carried out reliably and quickly. Furthermore, since F is apt to scatter, the F constituent is reliably removed during the fusing and the vitrification, and a clear multi-constituent type of glass fiber matrix can be obtained. Therefore, a multi-constituent type of glass fiber obtained from the fiber matrix exhibits little transmission loss over a wide range of wavelengths.

[20]

Example

Flame hydrolysis was carried out by burning 160cc/minute of SiH_4 , 40cc/minute of GeH_4 , 30cc/minute of B_2H_6 , and 60cc/minute of SF_6 in an oxyhydrogen flame of 8 liters/minute of O_2 and 2 liters/minute of H_2 . A sintered material of soot-like fine glass particles having a diameter of 80nm was thereby formed at a rate of 35g/hour. The fine particles had the composition of 70% of SiO_2 , 20% of GeO_2 , and 10% of B_2O_3 . After directly dissolving 60g of the aforesaid fine particles in 80g of a 10% aqueous NaOH solution, water was removed by evaporation, and a gel was thereby obtained. In a glass fusing furnace, the gel was heated at a vitrification temperature of $1,200^\circ\text{C}$ for 60 minutes and was thus subjected to the fusing and the

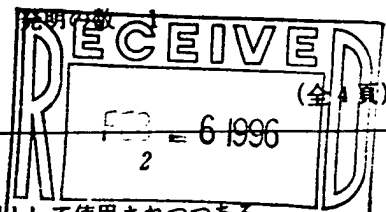
vittrification. In this manner, a multi-constituent type of glass fiber matrix was formed. The obtained multi-constituent type of glass fiber matrix had no scattering point, such as a bubble. This is presumably because the remaining F compound, such as NaF, was volatilized during the fusing and the vittrification, and the defoaming effects and the clarifying effects were achieved.

The obtained glass was used as a core member. Also, a glass obtained in the same manner by changing the refractive index was used as a cladding member. The two kinds of the glass materials were placed in a double crucible and subjected to the melt spinning. In this manner, a glass fiber having a core diameter of 40 μ m, a cladding diameter of 150 μ m, and Δ 1%. As for the fiber, transmission loss was measured. The results indicated by A in Figure 2 were obtained.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-25741

⑬ Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 03 B 37/00 6602-4G
 20/00 7344-4G
 C 03 C 3/30 6674-4G
 G 02 B 5/14 L-7370-2H

⑭ 公告 昭和59年(1984) 6月20日



⑮ 多成分系ガラスファイバ母材の製造方法

⑯ 特 願 昭55-27000

⑰ 出 願 昭55(1980) 3月4日

⑱ 公 開 昭56-125232

⑲ 昭56(1981)10月1日

⑳ 発 明 者 高橋 志郎

茨城県那珂郡東海村大字白方字白
 根 162 番地 日本電信電話公社茨
 城電気通信研究所内

㉑ 発 明 者 塩田 孝夫

佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株
 式会社佐倉工場内

㉒ 発 明 者 真田 和夫

佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株
 式会社佐倉工場内

㉓ 発 明 者 稲田 浩一

佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株
 式会社佐倉工場内

㉔ 出 願 人 日本電信電話公社

㉕ 出 願 人 藤倉電線株式会社

東京都江東区木場1丁目5番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 志賀 正武

㉗ 特許請求の範囲

1 塩素を含まない水素化物および有機化合物か
 らなるガラス主原料と弗素含有化合物とを火炎加
 水分解させて煤状ガラス微粒子を形成した後、こ
 れをアルカリ原料に溶解し、然る後ガラス化して
 多成分系ガラスファイバ母材を製造することを特
 徴とする多成分系ガラスファイバ母材の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、多成分系ガラスファイバ母材の製造
 方法に関する。

多成分系ガラスファイバは、低温度で紡糸がで
 きる、比屈折率差を大きくすることができる、レ
 イリー散乱が少ないなどの特長を有し、特に短距

離光通信用として使用されつつある。

従来、このような多成分系ガラスファイバ母
 ツボを使用する方法によつて製造されていたが、
 原料粉末それ自体に不純物が含まれているだけで
 はなく、熔融工程において不純物が混入するため、
 かなり多量の不純物が含有されてしまい、種々の
 問題が生じていた。

そこで、上記の欠点を解消する方法として、酸
 水素炎を使用して液体ガラス主原料を火炎加水分
 解させて煤状ガラス微粒子の焼結体を作製し、こ
 れを粉末にしてから NaOH 水溶液等のアルカリ
 原料に溶解した後、水分を蒸発除去し熔融ガラス
 化して多成分系ガラスファイバ母材を製造する方
 法が提案されている。この方法においては、ガラ
 ス主原料として $SiCl_4$ 、 BCl_3 、 $GeCl_4$ 等の塩化
 物が使用されているが、煤状ガラス微粒子内に
 Cl_2 や HCl が残留し、これがアルカリ原料であ
 る $NaOH$ や Na_2CO_3 等と結合して $NaCl$ が形成
 されてしまい、熔融ガラス化工程に好ましくない
 影響を与える。また、塩化物を使用する場合には
 Ge 成分や B 成分等を含むガラスは軟化点が低下
 するため、煤状ガラス微粒子の焼結度が高くなり
 すぎ、アルカリ原料への溶解が困難となるだけで
 はなく、濃度の変化が大きい等の欠点が生じてい
 た。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、そ
 の目的とするところは、上記酸水素炎を使用する
 方法に付随していた欠点を解消し、性能の優秀な
 多成分系ガラスファイバ母材を効率良くかつ確実
 に形成できる等の利点を有する多成分系ガラスフ
 ァイバ母材の製造方法を提供することにある。そ
 して、本発明の特徴は、塩素を含まない水素化物
 および有機化合物からなるガラス主原料と弗素含
 有化合物とを火炎加水分解させて煤状ガラス微粒
 子を形成した後、これをアルカリ原料に溶解し、
 然る後ガラス化して多成分系ガラスファイバ母材
 を製造することにある。

以下、図面を参照して本発明を詳しく説明する。
第1図は本発明の製造方法の一例をフロー図で示したものである。

まず、塩素を含まない水素化合物および有機化合物からなるガラス主原料と弗素含有化合物とを酸水素炎等で火炎加水分解させて煤状ガラス微粒子の焼結体を形成する。具体的には、例えば多重管バーナを用い棒状基材の先端に、ガラス微粒子を堆積させる外付け法などによつて行われる。塩素を含まないガラス主原料としては、 SiH_4 、 GeH_4 、 B_2H_6 等の水素化合物や $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 等の有機物が使用される。また、弗素含有化合物としては、 SF_6 、 CF_4 、 HF 、 F_2 等が使用されるが、弗素含有化合物を使用すると F^- イオンにより、生成したガラスの一部がエッチングされ、これによつて結果的に煤状ガラス微粒子の焼結度が低下し、ポーラスな焼結体が得られる。

次に、この焼結体をアルカリ原料に溶解する。白金ルツボなどの容器に NaOH 水溶液や Na_2CO_3 水溶液などのアルカリ原料を満し、これに上記ガラス焼結体を投入して溶解する。このガラス焼結体は上述のように焼結度が低く、ポーラスであるので、粉碎等を施さずに直接アルカリ原料に投入して溶解させることができる。

ついで、このアルカリ溶解液を加熱して水分を蒸発除去する。これには 100°C 程度で1~2時間間加熱することによつて行われる。

さらに、これをガラス熔融炉等に入れて $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ で1~3時間程度加熱して熔融ガラス化する。この際、含有されているFは揮散しやすいため、確実に除去され清澄な多成分系ガラスが短時間で得られる。この熔融ガラス化によつて脱泡も行われ、光学的特性の良好な多成分系ガラスが得られる。

つぎに、熔融状の多成分系ガラスを円筒状に成形固化せしめてクラツドとなる部材を作り、同様に屈折率を変えて円柱状のコアとなる部材を作る。ついで、クラツドとなる部材とコアとなる部材とを白金製の二重ルツボに装填し、その端部から熔融紡糸して多成分系ガラスファイバを得る。

このような多成分系ガラスファイバ母材の製造方法にあつては、酸水素炎等の火炎を用いて塩素(Cl)を含まない水素化合物および有機化合物と

からなるガラス主原料と弗素含有化合物とを火炎加水分解させて煤状ガラス微粒子を形成している。このため、弗素含有化合物から発生する F^- イオンにより煤状ガラス微粒子の焼結度が高くなりすぎるとなると不都合は生じず、粉碎等の処理を施さなくとも NaOH 水溶液等のガラス原料に容易かつ確実に溶解できるだけでなく、濃度に変化する等の欠点は生じない。また、煤状ガラス微粒子をアルカリ原料に溶解した際にClが含まれていないので、 NaCl 等の有害物質は生じず、熔融ガラス化を確実にかつ短時間で行うことができる。さらに、Fは飛散しやすいため、F成分は熔融ガラス化時に確実に除去され、清澄な多成分系ガラスファイバ母材が形成される。よつて、このファイバ母材から得られる多成分系ガラスファイバは、広い波長範囲にわたつて、低伝送損失のものとなる。

以下、実施例および比較例を示して本発明の作用効果を明確にする。

(実施例)

SiH_4 160cc/分、 GeH_4 40cc/分、 B_2H_6 30cc/分、および SF_6 60cc/分を O_2 8ℓ/分と H_2 2ℓ/分との酸水素炎中で燃焼させて火炎加水分解させ、35g/時で80mmφの煤状ガラス微粒子の焼結体を形成した。この微粒子の組成は SiO_2 70%、 GeO_2 20%、 B_2O_3 10%であつた。上記微粒子60gを直接10% NaOH 水溶液80g中に溶解した後、水を蒸発させてゲル化した。次いで、ゲル化したものをガラス熔融炉内で 1200°C のガラス化温度において60分加熱して熔融ガラス化させて、多成分系ガラスファイバ母材を形成した。泡等の散乱点のない多成分系ガラスファイバ母材が得られたが、これは残留していた NaF 等のF化合物が熔融ガラス化時に揮散し、脱泡効果や清澄効果が奏されるからであると考えられる。

このガラスをコア部材とし、同様の操作によつて屈折率を変えたガラスをクラツド部材として別に用意し、二重ルツボに入れて熔融紡糸し、コア径40μm、クラツド径150μm、φ1%のガラスファイバを得た。このファイバの伝送損失を測定したところ、第2図中Aのようになつた。

(比較例 1)

SiO_2 粉末(火炎加水分解によつて得られたも

の) 70部、 GeO_2 (再沈殿法によつて得られたもの) 20部、 B_2O_3 粉末10部、 Na_2CO_3 粉末18部をメノウ製ボールミルにて混合した。混合後300gの混合粉末を白金製のルツボに入れて溶解した。溶解条件は、1100℃×30分、1450℃×20分、1300℃×40分とした。溶解後、キャストイングしてブロック状のガラス母材を得た。このガラス母材の組成は、 SiO_2 65%、 GeO_2 18.5%、 B_2O_3 9%、 Na_2O 7.5%であつた。このガラス母材をコア部材とした。別に、同様の製法によつて、 SiO_2 68%、 GeO_2 14%、 B_2O_3 11.5%、 Na_2O 6.5%の組成を持つガラス母材を製造し、クラッド部材とした。これら二種のガラス母材をカツティングして二重ルツボに入れ、コア径40 μm 、クラッド径150 μm 、 $\Delta 1\%$ のガラスファイバを得た。このファイバの伝送損失を測定したところ、第2図中Bのようになった。

〔比較例 2〕

SiCl_4 160cc/分、 GeCl_4 40cc/分、 BCl_3 60cc/分を O_2 8 ℓ /分、 H_2 2 ℓ /分の酸水素炎中で燃焼させ、37g/時間で75m ϕ の煤状ガラス微粒子の焼結体を形成した。この焼結体の組成は SiO_2 70%、 GeO_2 20%、 B_2O_3 10%であつた。この焼結体は粒子が

かたく凝集しているため、プラスチック製容器内で粉碎して、粉末化した。この粉末60gを10% NaOH 水溶液80g中に溶解したのち、100℃×1時間加熱して水を蒸発させてゲル化した。ついで、これを500℃×30時間、1400℃×20分、1300℃×90分加熱して熔融、脱泡した。 Cl を含んでいるため、脱泡に高温長時間を要した。

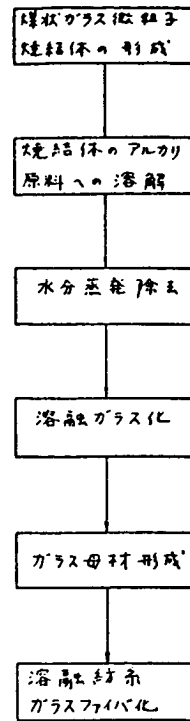
このガラスをコア部材とし、同様の操作によつて屈折率を変えたガラスを別にクラッド部材として用意した。これらを二重ルツボに入れて熔融紡糸し、コア径40 μm 、クラッド径150 μm 、 $\Delta 1\%$ のガラスファイバを得た。このファイバの伝送損失を求めたところ、第2図中Cのようになった。

以上の結果から明らかなように、本発明の製法によれば、光学特性の良好なガラスファイバ母材を容易に簡単な操作で得られ、よつてこのガラスファイバ母材から得られたガラスファイバは伝送損失の低い秀れたものとなる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法の一例を示すフロー図、第2図はガラスファイバの伝送特性を示すグラフである。

第1図



第2図

